

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-328538

(43)Date of publication of application : 22.12.1997

---

(51)Int.Cl.

C08G 63/183

---

(21)Application number : 08-174270

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 12.06.1996

(72)Inventor : MAEDA YOSHINUKI

TAKANABE HISAFUMI

ISHINO SHUHEI

---

(54) PRODUCTION OF POLYESTER EXCELLENT IN DISPERSION OF MICROPARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester improved in the dispersion of microparticles and a rate of polymerization.

SOLUTION: In a process for producing a polyester mainly consisting of repeating ethylene terephthalate units by the direct polymerization process, a slurry containing starting materials and 0.1-10.0wt.% fine particles having a mean particle diameter of 200nm or below is continuously fed into an esterification reactor and esterified, while the reaction temperature is kept at 265°C or below, and the fluctuation width of temperature is kept within 3°C.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3523419

[Date of registration] 20.02.2004

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The manufacture approach of the polyester characterized by facing supplying continuously the raw material slurry which contains a particle with a mean particle diameter of 200nm or less 0.1 to 10.0% of the weight to an esterification tub in the approach of manufacturing the main polyester with which a unit consists of ethylene terephthalate repeatedly by the direct polymerization method, and performing an esterification reaction, and making reaction temperature into 265 degrees C or less, and making the temperature range of fluctuation into 3 degrees C or less.

[Claim 2] The manufacture approach of the polyester according to claim 1 characterized by being after esterification reaction completion and adding the polymerization catalyst of a solution condition before polymerization reaction initiation.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the manufacture approach of polyester excellent in process nature about the manufacture approach of polyester excellent in particle dispersibility.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although polyester fiber is broadly used even for the industrial materials application from the material for garments from the outstanding consumption engine performance and the mainstream of fiber is made, it has the fault it is faultless to a natural fiber. A non-subtlety particle is added in order to improve this fault, alkali loss-in-quantity processing is further performed to non-subtlety particle addition polyester fiber, and giving irregularity to a fiber front face is carried out. Moreover, in the process which fabricates polyester on fiber or a film, adding a non-subtlety particle in order to improve this process nature is also carried out.

[0003] Especially, the silica particle was added, the method of improving an above-mentioned fault is a practically very effective approach, and sufficient success is achieved. In manufacturing polyethylene terephthalate system polyester, if a special brand is removed in recent years, it esterifies by supplying continuously the slurry which uses dicarboxylic acid and diol as the main raw material to an esterification tub, and the approach of performing a polycondensation reaction succeedingly, and the so-called direct polymerization method are the main manufacture approach. In this manufacture approach, in order that the silanol group on this front face of a particle might condense with the heat received in esterification reaction time and might generate siloxane association when a silica particle is used, for example as a non-subtlety particle if it is going to obtain the polyester which added the non-subtlety particle, it was unescapable to have avoided condensation of this particle.

[0004] However, the present condition is that more advanced productivity and cost reduction are demanded as a result of borderless-izing of the state of the world in recent years. In order to correspond to this, improvement in the speed and high definition of a manufacturing facility are needed, on the distributed level of the particle in the polyester with which the conventional non-subtlety particle was added, the aggregate of the very small particle which did not become a problem until now is the inhibition factor of process nature with development of a high-speed manufacturing facility and a technique, and improvement in the dispersibility of a particle serves as pressing need.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is in improvement in the dispersibility in the polyester of a non-subtlety particle, especially a silica particle, and is to offer the manufacture approach of the polyester whose dispersibility of a particle improved.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention is the manufacture approach of the polyester characterized by facing supplying continuously the raw material slurry which contains a particle with a mean particle diameter of 200nm or less 0.1 to 10.0% of the weight to an esterification tub, and

performing an esterification reaction, and making reaction temperature into 265 degrees C or less, and making the temperature range of fluctuation into 3 degrees C or less in the approach of manufacturing the main polyester with which a unit consists of ethylene terephthalate repeatedly by the direct polymerization method.

[0007] The manufacture approach of current polyester is converting a terephthalic acid into the direct polymerization method for performing a direct esterification reaction as a raw material from the ester interchange method which uses dimethyl terephthalate (DMT) as a raw material acid component. Carry out diluent powder of the non-subtlety particles, such as a silica, into a raw material slurry, they are made to react using this approach, the approach of preventing the heat shock condensation at the time of esterification is learned, and a temporary success is stored. However, it is in a still inadequate situation in current [ to which the need for improvement in the speed of production process nature increased ].

[0008] In this invention, in case an esterification reaction is performed by setting mean particle diameter of \*\* particle to 200nm or less for improvement in the dispersibility of the particle in polyester, and \*\* direct polymerization method, making [ make reaction temperature into 265 degrees C or less, and / into 3 degrees C or less ]-the temperature range of fluctuation \*\*s are indispensable requirements.

[0009] \*\* is explained in full detail first. As long as the mean particle diameter of the particle used in this invention is the matter 200nm or less, there is especially no limitation and it may use any of a non-subtlety particle or an organic particle. Specifically, an alumina, a calcium carbonate, a silica, a kaolinite, talc, a titanium dioxide, an organic crosslinked polymer, etc. are mentioned as a particle which can be used. These particles may be used independently, and even if they use two or more kinds together, they are not cared about. When using together especially two or more kinds, since the abrasion resistance of a film is improved, it is useful. Especially this invention has effectiveness in the intense silica particle of the condensation by heat. Hereafter, it explains in full detail based on this silica particle.

[0010] This silica particle could be manufactured with dry process or a wet method, and 200nm or less of 100nm or less of mean particle diameter is a particle 70nm or less still more preferably preferably as mentioned above. When mean particle diameter exceeded 200nm and it considers as a film, the fall of magnetic parametric performances, such as a fall of optical properties, such as opacification and a glossiness fall, and a drop out, dielectric breakdown, etc. are caused. Moreover, this silica particle can be used for the condition very near a simple grain child, if distributed processing is possible. However, if end condensation is carried out, since re-distribution is made almost impossible by siloxane association generated in that case, as for this silica particle, it is desirable to use what is being distributed to the simple grain child in the state of a raw material. Although colloidal silica is desirable, since re-distribution in the single particle distribution condition is specifically comparatively easily possible also for what carried out chemical modification of the front face with alcohols, such as a methanol and a butanol, and blocked a part of silanol group, it can be used.

[0011] Above-mentioned mean particle diameter pointed out the mean particle diameter measured with laser light scattering measurement, and although this mean particle diameter is measured more greatly dozens of% than the mean particle diameter calculated as an equivalence ball from the specific surface area measured with the BET adsorption method, the particle comparatively in agreement is adopted as the mean particle diameter measured by electron microscope observation.

[0012] The addition of this particle is 1.0 - 5.0 % of the weight still more preferably 0.5 to 7.0% of the weight preferably 0.1 to 10.0% of the weight to the polyester finally obtained. When the addition of this particle is less than 0.1 % of the weight, and it cannot perform raising the smoothability when considering as a film, preventing the conglutination produced between films, etc., but the addition exceeded 10.0 % of the weight and it considers as a film, opacification and a glossiness fall arise.

[0013] Next, \*\* is explained in full detail. When using a silica particle as a particle, if a particle collides at an elevated temperature, the silanol group which exists on the surface of a silica will generate siloxane association, and will produce firm condensation. In order to prevent this condensation, it is necessary to press down reaction temperature as low as possible and to mitigate the heat shock at the time of supply to the reaction vessel of a raw material slurry, and it is still more nearly required to manage 3 degrees C

or less of fluctuation of the reaction temperature at the time of esterification especially at 1.5 degrees C or less. Moreover, as for the reaction temperature at the time of esterification, it is indispensable that it is 265 degrees C or less, and it is indispensable to manage especially at 250 degrees C or less. Here, the "esterification reaction temperature" in this invention shows that it is 265 degrees C or less including the range of fluctuation, and shows the substantial reaction temperature in an esterification tub (temperature of reaction mixture).

[0014] Since a reaction rate becomes early so that it is an elevated temperature, reduction of the manufacturing cost of polyester is possible for the esterification reaction of polyester, but since the condensation of this collision and a silanol group is accelerated when the collision of a particle, especially a silica particle are used, it becomes difficult to hold this particle in the condition of single particle distribution. If this case is taken into consideration, as esterification reaction temperature is low, it will become more possible to prevent condensation of a particle, but since the esterification reaction rate of polyester will become slow conversely if temperature is too low, as for esterification reaction temperature, it is desirable to carry out in 220-265 degrees C. Usually, although the temperature range of fluctuation in a reaction condition comes out very only and to be in a certain thing and error range is demanded, if esterification temperature is managed within the limits of above-mentioned in this invention that this range of fluctuation should just be 3 degrees C or less, even if the range of fluctuation is a big value exceeding the error of 3 degrees C, it will be uninfluential to condensation and esterification reaction rate of a particle. Also in this point, production control is easy.

[0015] Although the polyester of this invention points out the polyester obtained by using a terephthalic acid and ethylene glycol as a main start raw material, performing an esterification reaction, and subsequently performing a polycondensation reaction, other 3rd component may be contained. In this case, as a dicarboxylic acid component, isophthalic acid, 5-sodium sulfoisophtharate, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, an adipic acid, a sebacic acid, etc. can be mentioned, for example, and these dicarboxylic acid components can use more than a kind together. Moreover, as a glycol component, a diethylene glycol, propylene glycol, butanediol, 1, 4 cyclohexane dimethanol, a polyethylene glycol, the ethyleneoxide addition product of bisphenol A, etc. can be mentioned, for example, and these glycol components can use more than a kind together. Anyway, the polyester of this invention points out repeatedly the main polyester with which a unit has an ethylene terephthalate unit, and the polyester more than whose 80 mol % is polyethylene terephthalate preferably. Moreover, in this polyester, additives, such as an antioxidant usually used, light stabilizer, and an ultraviolet ray absorbent, etc. can also be added if needed.

[0016] A result which the amount of diols which should be removed in case it is a polycondensation reaction, when this mole ratio becomes high, although the particle concentration in a raw material slurry becomes low, so that the mole ratio of an acid component and diol component is more high in manufacturing polyester, and it is effective for condensation prevention of a particle increases will be brought, and a result which is not industrially desirable in respect of wastewater etc. will be brought. Therefore, it is desirable that it is generally a diol component / acid component (mol)  $\leq 1.5$ .

[0017] Furthermore, as a result of examining the addition stage of the antimony oxide ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) which is the polymerization catalyst used in case the polymerization of the above-mentioned polyester is carried out in carrying out this invention, this invention person etc. is after esterification reaction completion, and found out that it was desirable to add this catalyst in the phase of the arbitration before polycondensation reaction initiation. Since it is presumed that the antimony oxide which is a catalyst dissolves in the system of reaction, and functions as a polymerization catalyst in the form of the glycol ester of antimonious acid, it hydrolyzes with the water contained in the system of reaction as a result of an esterification reaction, and functions as antimonious acid, and it is presumed that it is for making a silica particle condense. Therefore, addition in the phase in which the rate of esterification advanced 95% or more is desirable.

[0018] It is desirable to dissolve in the diol component of polyester and to add to the system of reaction as an addition gestalt of antimony oxide. If it adds to the system of reaction with powder, since it becomes difficult to dissolve in the system of reaction in the phase which the esterification reaction

completed since raw material diol is almost consumed as a result of the esterification reaction and antimony oxide will be in the so-called "it is often \*\*\*" condition, the fall of a reaction rate will be caused, or it will become a foreign matter in resin, and will become the cause of the process nature inhibition cause of a back process, for example, plugging of a filter and the fish eye of a film, and spinning thread breakage.

[0019]

[Example] Hereafter, although this invention is explained in full detail according to an example, this invention is not limited at all by these examples. In addition, evaluation in an example was performed in the light of the following criteria.

(1) Mean particle diameter of a particle (nm)

It is the value measured by laser light scattering measurement.

The front face of the distributed condition particle content polyester pellet of a particle is deleted flat and smooth with a microtome. This front face (2) In a 1-N sodium-hydroxide water solution Alkali loss in quantity is carried out at 75 degrees C for 2 hours, and this front face is 2 0.1mm further. It observes in 500 times with a scanning electron microscope. the omission aperture of a particle -- a thing 2 micrometers or less -- 1-2 things -- a simple grain -- a henchman -- that in which a thing 10 (it excels most) or 3 micrometers or more exists [ a powder condition ] innumerable -- a simple grain -- a henchman -- the powder condition set to 1 (it is most inferior), and ten-step evaluation was performed. A valuation basis is shown in drawing 1 .

[0020] The heating dissolution of the creation antimony oxide and ethylene glycol of ethylene glycol adjustment liquid of antimony oxide which are a polymerization catalyst was carried out in the condition that ethylene glycol returns after a permutation enough with nitrogen, filtration removal of the residue was carried out, it dried, and weighing capacity was carried out and the concentration of antimony oxide was decided.

[0021] Into 70nm of one to examples 1-6 and example of comparison 5 mean diameters, and moisture powder system colloidal silica of 20 % of the weight of concentration, after adding under strong churning and fully distributing ethylene glycol by 1/1 of ratios, it filtered with the stainless steel nonwoven fabric filter with a filtration precision of 10 micrometers, the aggregate of a foreign matter and a particle was removed, and the silica / ethylene glycol undiluted solution was adjusted. The terephthalic acid was mixed with this undiluted solution to additional ethylene glycol and a pan, and the slurry was adjusted so that a silica might contain 3% of the weight in the polyethylene terephthalate of completion. It esterified by sending the liquid continuously to the esterification tub under the temperature which shows this slurry in Table 1, and a flow and pressure requirement. In addition, it is [0022] carried out by setting the addition of the antimony oxide of a polymerization catalyst to 400 ppm to completion polyethylene terephthalate as the addition stage and the addition approach were shown in Table 1. The dispersibility of the particle in the obtained polyester and a direct connection spinning drawing machine (a part for 5000m/in SDY and winding rate) estimated the process nature at the time of carrying out spinning. A result is shown in Table 1. As a result of controlling esterification reaction temperature in the range of this invention on the occasion of manufacture of polyester, what has good quality was obtained by the more excellent process nature. In the example 7, although the dispersibility of a particle was very good, since esterification temperature was low, the polymerization was poor and spinning nature was a little poor.

[0023]

[Table 1]

	エステル化反応			評 価		
	温度 (℃)	時間(℃)	触媒添加法 *	分散性	紡糸工程	総合値
実施例 1	240	± 2	ES 後 溶解	10	極めて良好	◎
2	250	± 3	ES 後 溶解	10	極めて良好	◎
3	260	± 3	ES 後 溶解	9	極めて良好	◎
4	230	± 1	ES 前 粉末	8	良好	◎～○
5	230	± 1	ES 後 溶解	10	極めて良好	◎
6	245	± 1	ES 前 溶解	8	良好	◎～○
比較例 1	265	± 4	ES 前 粉末	2	不良	×
2	270	± 3	ES 前 粉末	1	極めて不良	××
3	250	± 5	ES 前 粉末	3	不良	×～△
4	265	± 3	ES 後 溶解	4	やや不良	×
5	260	± 10	ES 前 粉末	1	紡糸不能	××

\* ES 前 : エステル化反応完了前

後 : エステル化反応完了後

[0024] Except having carried out the content of the silica of examples 7-8 and the example 6 of a comparison - 7 completion to 7 % of the weight (an example 8 and example 6 of a comparison), and 10% of the weight (an example 9 and example 7 of a comparison), the slurry was adjusted like the example 1 and it esterified by sending the liquid continuously to the esterification tub under the temperature shown in Table 2, and a flow and pressure requirement. The oxidation anti MONNO addition stage of a polymerization catalyst and the addition approach were carried out as shown in Table 2. A result is shown in Table 2.

[0025]

[Table 2]

	エステル化反応			評 価		
	温度 (℃)	時間(℃)	触媒添加法 *	分散性	紡糸工程	総合値
実施例 7	250	± 1	ES 後 溶解	7	良好	○
8	250	± 1	ES 後 溶解	7	良好	○
比較例 6	250	± 7	ES 前 粉末	1	紡糸不能	×××
7	250	± 4	ES 前 粉末	1	紡糸不能	×××

\* ES 前 : エステル化反応完了前

後 : エステル化反応完了後

[0026] Except having set mean particle diameter of example 9 - example of comparison 8 silica to 180nm, and having set the content to 2.5% of the weight, the slurry was adjusted like the example 1 and it esterified by sending the liquid continuously to the esterification tub under the temperature shown in Table 3, and a flow and pressure requirement. The addition stage of the antimony oxide of a polymerization catalyst and the addition approach were carried out as shown in Table 3. A result is shown in Table 3.

[0027]



[Table 3]

	エステル化反応			評 価		
	温度 (℃)	時間 (h)	触媒添加法 *	分散性	紡糸工程	総合評価
実施例 9	250	± 1	E S 後 溶解	9	良好	○
10	250	± 1	E S 後 溶解	10	良好	◎
比較例 8	250	± 4	E S 後 溶解	2	不良	× ×

\* E S 前 : エステル化反応完了前

後 : エステル化反応完了後

[0028] As an example 10 addition particle, in ethylene glycol, the medium mill was used, it distributed, ultrasonic distribution of the titanium oxide particle of 30nm of mean diameters was carried out further, it filtered with the metal nonwoven fabric filter of 5 micrometers of filtration systems, the aggregate of a foreign matter and a particle was removed, and titanium oxide / ethylene glycol undiluted solution was adjusted. The terephthalic acid was mixed with this undiluted solution to additional ethylene glycol and a pan, and the slurry was adjusted so that titanium oxide might contain 1% of the weight in the polyethylene terephthalate of completion. It esterified by sending the liquid continuously to the esterification tub like the example 1 under the temperature shown in Table 3, and a flow and pressure requirement using this slurry. The addition stage of the antimony oxide of a polymerization catalyst and the addition approach were carried out as shown in Table 3. A result is shown in Table 3.

[0029]

[Effect of the Invention] According to this invention, the manufacture approach of the polyester whose dispersibility of a particle improved, especially the manufacture approach of the polyester by which process nature was stabilized can be offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-328538

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 63/183

識別記号

N M Z

庁内整理番号

F I

C 0 8 G 63/183

技術表示箇所

N M Z

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-174270

(22) 出願日 平成8年(1996)6月12日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 前田 佳貫

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 高鍋 久文

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 石野 修平

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 微粒子分散性に優れたポリエステル製造方法

(57) 【要約】

【課題】 微粒子分散性および重合速度が向上されたポリエステルを提供する。

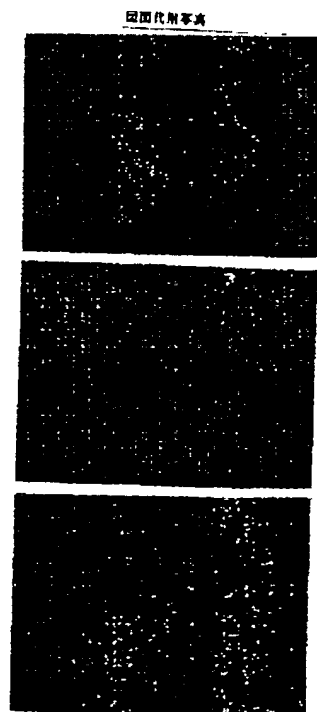
【解決手段】 主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートからなるポリエステルを直接重合法で製造する方法において、平均粒子径200nm以下の微粒子を0.1～10.0重量%含有する原料スラリーをエステル化槽に連続的に供給してエステル化反応を行うに際し、反応温度を265℃以下とし、かつ温度変動幅を3℃以下とすることを特徴とするポリエステルの製造方法。

分散性評価基準  
(倍率: 500倍)

微粒子分散状態 10

微粒子分散状態 5

微粒子分散状態 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートからなるポリエステルを直接重合法で製造する方法において、平均粒子径200nm以下の微粒子を0.1～10.0重量%含有する原料スラリーをエステル化槽に連続的に供給してエステル化反応を行うに際し、反応温度を265℃以下とし、かつ温度変動幅を3℃以下とすることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項2】 溶液状態の重合触媒を、エステル化反応完了後で重合反応開始前に添加することを特徴とする請求項1記載のポリエステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、微粒子分散性に優れたポリエステルの製造方法に関し、工程性に優れたポリエステルの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエステル繊維は、その優れた消費性能から、衣料用素材から産業資材用途にまで幅広く用いられており、繊維の主流をなしているが、天然繊維にない欠点を有している。かかる欠点を改善する目的で無機微粒子を添加し、さらには無機微粒子添加ポリエステル繊維にアルカリ減量処理を施し、繊維表面に凹凸を付与することが実施されている。また、ポリエステルの繊維やフィルムに成形する工程において、該工程性を改良する目的で無機微粒子を添加することも実施されている。

【0003】なかでもシリカ微粒子を添加し、上述の欠点を改良する方法が実用上極めて有効な方法であり、十分な成果を収めている。近年、特殊な銘柄を除いてはポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの製造にあたり、ジカルボン酸とジオールを主原料とするスラリーをエステル化槽に連続的に供給してエステル化を行い、引き続いて重縮合反応を行う方法、所謂直接重合法が主たる製造方法となっている。かかる製造方法において、無機微粒子を添加したポリエステルの得ようとする、たとえば無機微粒子としてシリカ微粒子を使用した場合、該微粒子表面のシラノール基がエステル化反応時に受ける熱により凝集してシロキサン結合を生成するため、該微粒子の凝集を避けることは不可避であった。

【0004】しかしながら、近年の世界情勢のボーダーレス化の結果、より高度な生産性、コスト削減が要求されているのが現状である。これに対応するためには製造設備の高速化や高品位が必要となり、従来の無機微粒子が添加されたポリエステル中の微粒子の分散レベルでは、今まで問題とならなかった微少な微粒子の凝集塊が、高速製造設備、技術の発展と共に工程性の阻害要因となってきており、微粒子の分散性の向上が急務となっている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、無機

微粒子、とくにシリカ微粒子のポリエステル中の分散性の向上にあり、微粒子の分散性が向上したポリエステルの製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートからなるポリエステルの直接重合法で製造する方法において、平均粒子径200nm以下の微粒子を0.1～10.0重量%含有する原料スラリーをエステル化槽に連続的に供給してエステル化反応を行うに際し、反応温度を265℃以下とし、かつ温度変動幅を3℃以下とすることを特徴とするポリエステルの製造方法である。

【0007】現在のポリエステルの製造方法は、ジメチルテレフタレート(DMT)を原料酸成分とするエステル交換法から、テレフタル酸を原料として直接エステル化反応を行う直接重合法に転換してきている。かかる方法を利用して、シリカ等の無機微粒子を原料スラリー中に希釈分散させて反応させ、エステル化時の熱ショック凝集を防ぐ方法が知られており、一応の成功を収めている。しかしながら、製造工程性の高速化の必要性が高まった現在では、まだ不十分な状況にある。

【0008】本発明においては、ポリエステル中の微粒子の分散性の向上のために、①微粒子の平均粒径を200nm以下にすること、②直接重合法によりエステル化反応を行う際、反応温度を265℃以下とし、温度変動幅を3℃以下とすること、が必須要件である。

【0009】まず①について詳述する。本発明において使用する微粒子は平均粒径が200nm以下の物質であれば特に限定はなく、無機微粒子または有機微粒子のいずれを用いてもかまわない。使用できる微粒子として具体的には、アルミナ、炭酸カルシウム、シリカ、カオリナイト、タルク、二酸化チタン、有機架橋高分子等が挙げられる。これらの微粒子は単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもかまわない。とくに2種類以上を併用する場合には、フィルムの耐摩耗性が改良されるので有用である。本発明は、とくに熱による凝集の激しいシリカ微粒子に効果がある。以下、このシリカ微粒子をもとに詳述する。

【0010】該シリカ微粒子は乾式法または湿式法で製造されたものでもよく、平均粒径が上述のように200nm以下、好ましくは100nm以下、さらに好ましくは70nm以下の微粒子である。平均粒径が200nmを越えるとフィルムとした際に不透明化や光沢度低下等の光学特性の低下、ドロップアウト等の電磁変換特性の低下、絶縁破壊等が引き起こされる。また、該シリカ微粒子は単粒子にごく近い状態に分散処理可能なものであれば使用することができる。しかしながら、該シリカ微粒子は一端凝集すると、その際に生成するシロキサン結合により再分散がほとんど不可能とされているため、原料状態で単粒子に分散しているものを使用することが好

ましい。具体的には、コロイダルシリカが好ましいが、表面をメタノールやブタノール等のアルコール類で化学修飾し、シラノール基の一部を封鎖したものが比較的容易に単粒子分散状態に再分散可能であるので、使用することができる。

【0011】上述の平均粒径とは、レーザー光散乱法で計測された平均粒径を指し、該平均粒径はBET法で計測された比表面積から等価球として計算される平均粒径よりも数十%大きく計測されるが、電子顕微鏡観察により計測される平均粒径に比較的一致する微粒子を採用している。

【0012】該微粒子の添加量は、最終的に得られるポリエステルに対して0.1~10.0重量%、好ましくは0.5~7.0重量%、さらに好ましくは1.0~5.0重量%である。該微粒子の添加量が0.1重量%未満の場合にはフィルムとしたときの易滑性を向上させること、フィルム間に生じる膠着を防止すること等ができず、添加量が10.0重量%を越えるとフィルムとした際に不透明化や光沢度低下が生じる。

【0013】次に②について詳述する。微粒子としてシリカ微粒子を使用する場合、シリカの表面に存在するシラノール基は、高温で粒子が衝突するとシロキサン結合を生成し、強固な凝集を生ずる。かかる凝集を防ぐためには、反応温度をできるだけ低く抑え、原料スラリーの反応槽への供給時の熱ショックを軽減する必要がある、さらに、エステル化時の反応温度の変動を3℃以下、とくに1.5℃以下に管理することが必要である。また、エステル化時の反応温度は265℃以下であることが必須であり、とくに250℃以下に管理することが必須である。ここで、本発明における「エステル化反応温度」とは、変動幅を含めて265℃以下であることを示すものであり、エステル化槽内の実質的な反応温度（反応液の温度）を示すものである。

【0014】ポリエステルのエステル化反応は、高温であるほど反応速度が早くなるため、ポリエステルの製造コストの低減が可能であるが、微粒子の衝突、とくにシリカ微粒子を使用した場合には、該衝突とシラノール基の縮合が加速されるため、該微粒子を単粒子分散の状態に保持することは困難となる。かかる場合を考慮すると、エステル化反応温度は低ければ低いほど微粒子の凝集を防止することが可能となるが、温度が低すぎると逆にポリエステルのエステル化反応速度が遅くなるので、エステル化反応温度は220~265℃の範囲で行うことが好ましい。通常、反応条件における温度変動幅はごくわずかであること、誤差範囲内であることが要求されるが、本発明においてはこの変動幅は3℃以下であればよく、エステル化温度が上述の範囲内で管理されていれば、変動幅が3℃といった誤差を越える大きな値であっても、微粒子の凝集ならびにエステル化反応速度に影響はない。この点においても工程管理が容易である。

【0015】本発明のポリエステルとはテレフタル酸とエチレングリコールを主たる出発原料とし、エステル化反応を行い、ついで重縮合反応を行うことにより得られるポリエステルを指すが、他の第3成分を含有してもよい。この場合、ジカルボン酸成分としては、たとえばイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸等を挙げることができ、これらのジカルボン酸成分は一種以上を併用することができる。またグリコール成分としては、たとえばジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,4シクロヘキサンジメタノール、ポリエチレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物などを挙げることができ、これらのグリコール成分は一種以上を併用することができる。いずれにしても、本発明のポリエステルとは主たる繰返し単位がエチレンテレフタレート単位を有するポリエステル、好ましくは80モル%以上がポリエチレンテレフタレートであるポリエステルを指す。また、該ポリエステルには、通常使用される酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤などの添加物などを必要に応じて添加することもできる。

【0016】ポリエステルの製造するにあたり、酸成分とジオール成分のモル比は、より高いほど原料スラリー中の微粒子濃度が低くなり、微粒子の凝集防止に効果的ではあるが、該モル比が高くなると重縮合反応の際に除去すべきジオール量が増加する結果となり、排水等の点で工業的に好ましくない結果となってしまう。したがって、一般的にはジオール成分/酸成分(モル) ≤ 1.5であることが好ましい。

【0017】さらに、本発明者等は、本発明を実施するにあたり、上述のポリエステルの重合の際に用いる重合触媒である酸化アンチモン( $Sb_2O_3$ )の添加時期について検討した結果、エステル化反応完了後で重縮合反応開始前の任意の段階で該触媒を添加することが好ましいことを見出だした。触媒である酸化アンチモンがアンチモン酸のグリコールエステル形で反応系に溶解し重合触媒として機能すると推定されることから、反応系にエステル化反応の結果含有される水により加水分解され、アンチモン酸として機能し、シリカ微粒子を凝集させるためではないかと推定される。したがって、エステル化率が95%以上進行した段階での添加が好ましい。

【0018】酸化アンチモンの添加形態としては、ポリエステルのジオール成分に溶解して反応系に添加することが好ましい。粉末のまま反応系に添加すると、エステル化反応が完了した段階では、原料ジオールがほとんどエステル化反応の結果消費されているため、反応系に溶解することが困難となり、酸化アンチモンがいわゆる「ままこ」状態となるため、反応速度の低下をきたしたり、樹脂中の異物となり、後工程の工程性阻害原因、たとえばフィルターの詰まりやフィルムのフィッシュア

イ、紡糸断糸の原因となってしまう。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳述するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。なお、実施例中の評価は以下の基準に照らして行った。

(1) 微粒子の平均粒径 (nm)

レーザー光散乱法により測定された値である。

(2) 微粒子の分散状態

微粒子含有ポリエステルペレットの表面をマイクロトームにより平滑に削り、該表面を1Nの水酸化ナトリウム水溶液中で、75℃で2時間、アルカリ減量し、さらに該表面の0.1mm<sup>2</sup>を走査型電子顕微鏡で500倍にて観察し、微粒子の脱落孔径が2μm以下のものが1~2個のものを単粒子分散状態が10(最も優れる)、3μm以上のものが無数に存在するものを単粒子分散状態が1(最も劣る)とし、10段階評価を行った。評価基準を図1に示す。

【0020】重合触媒である酸化アンチモンのエチレングリコール調整液の作成

酸化アンチモンとエチレングリコールを窒素で十分置換後、エチレングリコールが環流する状態で加熱溶解し、残渣をろ過除去して乾燥して秤量し、酸化アンチモンの濃度を確定した。

【0021】実施例1~6および比較例1~5

\*

\* 平均粒径70nm、濃度20重量%の水分散系コロイダルシリカ中に、エチレングリコールを1/1の比率で強攪拌下に添加し、十分に分散させた後、ろ過精度10μmのステンレス不織布フィルターによりろ過し、異物および微粒子の凝集塊を除去してシリカ/エチレングリコール原液を調整した。該原液と追加のエチレングリコール、さらにテレフタル酸を混合し、出来上りのポリエチレンテレフタレート中にシリカが3重量%含有されるようにスラリーを調整した。このスラリーを表1に示す温度、圧力条件下で、エステル化槽に連続的に送液し、エステル化を行った。なお、重合触媒の酸化アンチモンの添加量は出来上がりポリエチレンテレフタレートに対して400ppmとし、添加時期、添加方法は表1に示すとおりにした

【0022】得られたポリエステル中の微粒子の分散性、直結紡糸延伸機(SDY、巻取速度5000m/分)にて紡糸した際の工程性を評価した。結果を表1に示す。ポリエステルの製造に際し、エステル化反応温度を本発明の範囲に制御した結果、より優れた工程性で、品質のよいものが得られた。実施例7においては、微粒子の分散性は非常に良好であったが、エステル化温度が低かったため、重合が不良であり、紡糸性がやや不良であった。

【0023】

【表1】

	エステル化反応			評 価		
	温度(℃)	時間(分)	触媒添加法*	分散性	紡糸工程	総合評価
実施例1	240	±2	ES後 溶解	10	極めて良好	◎
2	250	±3	ES後 溶解	10	極めて良好	◎
3	260	±3	ES後 溶解	9	極めて良好	◎
4	230	±1	ES前 粉末	8	良好	◎~○
5	230	±1	ES後 溶解	10	極めて良好	◎
6	245	±1	ES前 溶解	8	良好	◎~○
比較例1	265	±4	ES前 粉末	2	不良	×
2	270	±3	ES前 粉末	1	極めて不良	××
3	250	±5	ES前 粉末	3	不良	×~△
4	265	±3	ES後 溶解	4	やや不良	×
5	260	±10	ES前 粉末	1	紡糸不能	××

\* ES前：エステル化反応完了前

後：エステル化反応完了後

【0024】実施例7~8および比較例6~7  
出来上りのシリカの含有量を7重量%(実施例8および比較例6)、10重量%(実施例9および比較例7)にした以外は実施例1と同様にしてスラリーを調整し、表2に示す温度、圧力条件下で、エステル化槽に連続的に送液し、エステル化を行った。重合触媒の酸化アンチモンノ添加時期、添加方法は表2に示すとおりにした。結果を表2に示す。

※に送液し、エステル化を行った。重合触媒の酸化アンチモンノ添加時期、添加方法は表2に示すとおりにした。結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

	エステル化反応			評 価		
	温度 (℃)	時間 (h)	触媒添加法 *	分散性	紡糸工程	総合評価
実施例 7	250	± 1	ES 後 溶解	7	良好	○
8	250	± 1	ES 後 溶解	7	良好	○
比較例 6	250	± 7	ES 前 粉末	1	紡糸不能	×××
7	250	± 4	ES 前 粉末	1	紡糸不能	×××

\* ES 前 : エステル化反応完了前

後 : エステル化反応完了後

## 【0026】実施例9～比較例8

シリカの平均粒径を180nm、含有量を2.5重量%にした以外は実施例1と同様にしてスラリーを調整し、表3に示す温度、圧力条件下で、エステル化槽に連続的に送液し、エステル化を行った。重合触媒の酸化アンチ\*

\*モンの添加時期、添加方法は表3に示すとおりにした。結果を表3に示す。

## 【0027】

## 【表3】

	エステル化反応			評 価		
	温度 (℃)	時間 (h)	触媒添加法 *	分散性	紡糸工程	総合評価
実施例 9	250	± 1	ES 後 溶解	9	良好	○
10	250	± 1	ES 後 溶解	10	良好	◎
比較例 8	250	± 4	ES 後 溶解	2	不良	××

\* ES 前 : エステル化反応完了前

後 : エステル化反応完了後

## 【0028】実施例10

添加微粒子として、平均粒径30nmの酸化チタン微粒子をエチレングリコール中に媒体ミルを用いて分散し、さらに超音波分散し、ろ過制度5μmの金属不織布フィルターにてろ過し、異物および微粒子の凝集塊を除去して酸化チタン/エチレングリコール原液を調整した。該原液と追加のエチレングリコール、さらにテレフタル酸を混合し、出来上がりのポリエチレンテレフタレート中に酸化チタンが1重量%含有されるようにスラリーを調整した。このスラリーを用いて、実施例1と同様にし、表3に示す温度、圧力条件下で、エステル化槽に連※

※続的に送液し、エステル化を行った。重合触媒の酸化アンチモンの添加時期、添加方法は表3に示すとおりにした。結果を表3に示す。

## 【0029】

【発明の効果】本発明によれば、微粒子の分散性が向上したポリエステル製造方法、とくに工程性の安定したポリエステルの製造方法を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の微粒子の分散状態の評価基準を示す図面に代わる顕微鏡写真である。

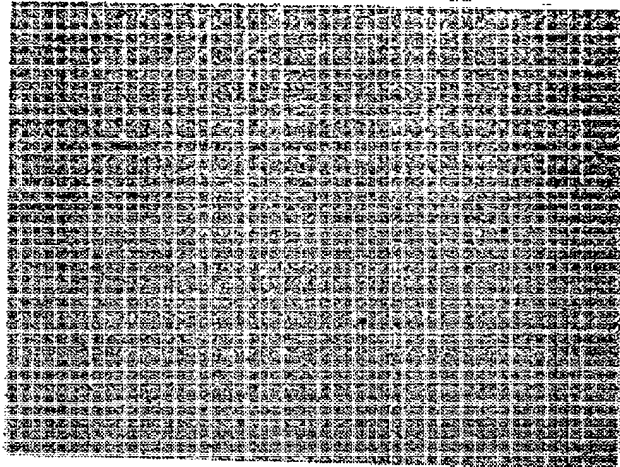
【図1】

図面代用写真

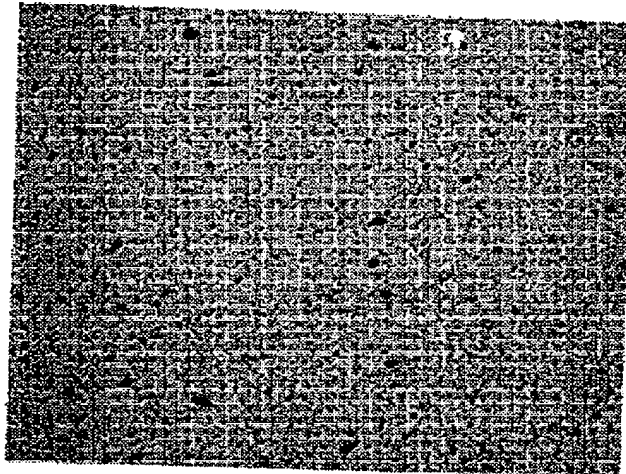
分散性評価基準

(倍率: 500倍)

微粒子分散状態 10



微粒子分散状態 5



微粒子分散状態 1

